

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

2

PUBLICATION NUMBER : 10012065  
PUBLICATION DATE : 16-01-98

APPLICATION DATE : 20-06-96  
APPLICATION NUMBER : 08159743

APPLICANT : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE;

INVENTOR : UNO NAOKI;

INT.CL. : H01B 13/00 C01G 1/00 C01G 29/00 C30B 29/22 C30B 33/06 H01B 12/02

TITLE : SUPERCONDUCTIVE WIRE AND MANUFACTURE THEREOF

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superconductive wire with high  $J_c$  and provide a manufacturing method of the superconductive wire.

SOLUTION: The manufacturing method includes a process to form a joined body by joining an oxide superconductive body or its precursor to a metal phase having 95% or higher orientation degree of a specified crystal plane and a process to adjust the c-axis orientation degree of the oxide superconductor body joined to the metal phase to be 95% or higher and the a- and b-axes conformity degree to be 75% or higher and by the method, the metal phase is made to be a polycrystalline body having 95% or higher orientation degree of a specified crystal plane and the crystal grains of the metal phase is made to have 2mm or longer length in the longitudinal direction, 4 or higher aspect ratio of the longitudinal direction to the width direction and the oxide superconductive body is made to have 95% or higher c-axis orientation degree and 75% or higher a- and b-axes conformation degree.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12065

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 13/00	5 6 5		H 01 B 13/00	5 6 5 D
C 01 G 1/00			C 01 G 1/00	S
29/00	Z A A		29/00	Z A A
C 30 B 29/22	5 0 1		C 30 B 29/22	5 0 1 N
33/06			33/06	
審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁) 最終頁に統ぐ				

(21)出願番号 特願平8-159743

(22)出願日 平成8年(1996)6月20日

(71)出願人 000005290  
古河電気工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 田中 純三  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(72)発明者 宇野 直樹  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古  
河電気工業株式会社内

(54)【発明の名称】 超電導線およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高いJ<sub>c</sub>を有する超電導線と該超電導線の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物超電導体またはその前駆体を、特定の結晶面の配向度が95%以上である金属相と接合して接合体を形成する工程、およびこの接合体を加熱して、金属相に接合した酸化物超電導体のc軸配向度を95%以上、a、b軸整合度を75%以上とする工程により、金属相は、特定の結晶面の配向度が95%以上である多結晶体とし、該金属相の結晶粒は、長手方向の長さが2mm以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が4以上とし、前記酸化物超電導体は、そのc軸配向度が95%以上で、a、b軸整合度が75%以上とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体と金属相が接合してなる超電導線において、前記金属相は、特定の結晶面の配向度が95%以上である多結晶体であり、該金属相の結晶粒は、長手方向の長さが2mm以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が4以上であり、前記酸化物超電導体は、そのc軸配向度が95%以上で、a、b軸整合度が75%以上であることを特徴とする超電導線。

【請求項2】 酸化物超電導体またはその前駆体を、特定の結晶面の配向度が95%以上である金属相と接合して接合体を形成する工程、およびこの接合体を加熱して、金属相に接合した酸化物超電導体のc軸配向度を95%以上、a、b軸整合度を75%以上とする工程を有することを特徴とする請求項1記載の超電導線の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物超電導線とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の酸化物超電導線は、例えば以下の構造のものが知られている。

1) Bi系酸化物超電導体を多結晶体の銀または銀合金のシースで接合被覆した線材である(文献1、2参照)。この線材は、酸化物超電導体のc軸の結晶配向度が90%程度、a、b軸の結晶整合性は60%以下といい。その結果、例えばBi系2223相線材の77K、ゼロテスラにおける臨界電流密度Jcは、高々4~6×10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup>程度である。因みに、Bi系単結晶薄膜におけるJcは3×10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>程度である。但し、この線材は、製造速度が100m/hと速く、工業的に魅力がある。

文献1: ISTEC Journal Vol.8, No.2, 1995, pp. 48-50

文献2: ISTEC Journal Vol.8, No.2, 1995, pp. 50-53

【0003】2) Y系酸化物超電導体をイオンビームアシスト法などにより結晶配向制御した基板上にレーザアブレーション法、CVD法などによって成膜したものである(文献3参照)。この線材は例えば、ハステロイテープ上にイオンビームアシスト法により安定化ジルコニアYSZをa、b軸整合(面内配向)成膜し、レーザアブレーション法によりY系123相酸化物超電導薄膜のテープ線材としたものである。このテープは、a、b軸の結晶整合度が高いため、Jcは0.5~1.1×10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>に達する。しかし、このプロセスの欠点は、成膜速度が0.001~0.01m/hと極めて遅く、長尺の線材を製造するには、工業的に不適当である。

文献3: ISTEC Journal Vol.8, No.2, 1995, pp. 43-45

【0004】3) Y系やTl系酸化物超電導体を再結晶によって組織制御した多結晶銀基板にPVD、CVD、

スプレーバイオリシス法により成膜したものである(文献4参照)。この線材は例えば、予め基板となる銀を機械加工と再結晶熱処理によって(001)集合組織制御(配向度約50%)を行い、この上にスプレーバイオリシス法によりTl系1223相酸化物超電導体を成膜する。このプロセスにおいては、銀基板が50%程度(001)に配向していることと、臨界温度が高い(122K)ため、Jcは比較的高く、9×10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup>に達する。しかし、再結晶熱処理法による銀の配向化はほぼ限界であり、これ以上のJc特性の向上は期待薄である。

文献4: ISTEC Journal Vol.8, No.2, 1995, pp. 46-48

【0005】4) Y系酸化物超電導体を液相エピタキシャル法により、非金属単結晶基板上に成膜するものである(文献5参照)。この線材は例えば、MgO(100)単結晶基板上に980~1000°Cの液相からY系1223相を成膜後、約450°Cの酸素気流中で焼鈍するものである。このプロセスによる線材はまだ実現していないが、Jcは1×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>に達しており、単結晶基板を走行することができれば、線材化は可能である。また、このプロセスは成膜速度を0.01~1m/hにすることが可能とされている。しかし、このプロセスでは基板を180rpm程度で回転する必要があること、耐融液るっぽ材の制限、セルフフラックス使用による異相の混入や成膜温度が銀の融点より高く銀基板が使用できない欠点がある。

文献4: ISTEC Journal Vol.8, No.2, 1995, pp. 19-23

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の酸化物超電導線は、Jcが低い(第1および3の構造)、あるいは工業的生産性が悪い(第2および4の構造)という問題があった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点を解決すべくなされたもので、請求項1記載の発明は、酸化物超電導体と金属相が接合してなる超電導線において、前記金属相は、特定の結晶面の配向度が95%以上である多結晶体であり、該金属相の結晶粒は、長手方向の長さが2mm以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が4以上であり、前記酸化物超電導体は、そのc軸配向度が95%以上で、a、b軸整合度が75%以上であることを特徴とするものである。

【0008】ここで、特定の結晶面およびc軸の配向度Fとは、完全にランダムな配向をしている多結晶体の特定の結晶面およびc軸のX線回折強度をP<sub>0</sub>とし、実際の特定の結晶面およびc軸のX線回折強度をPとした場合、

$$F(\%) = (P - P_0) / (1 - P_0) \times 100$$

で表される。但し、100%一定方向に配向している場合のX線回折強度Pを1としている。上式より、完全に

ランダムな配向をしている場合 ( $P = P_0$ ) には、 $F = 0\%$  であり、完全に一定方向に配向をしている場合 ( $P = 1$ ) には、 $F = 100\%$  である。また、a、b 軸整合度とは、c 軸配向している結晶粒の a 軸又は b 軸がどの程度一定方向に配向しているかを示すもので、完全にランダムの場合を 0% とし、完全に整合している場合を 100% とし、上述の c 軸の配向度 F の場合と同様にして求める。

【0009】また、請求項2記載の発明は、酸化物超電導体またはその前駆体を、特定の結晶面の配向度が 95% 以上である金属相と接合して接合体を形成する工程、およびこの接合体を加熱して、金属相に接合した酸化物超電導体の c 軸配向度を 95% 以上、a、b 軸整合度を 75% 以上とする工程を有することを特徴とする請求項1記載の超電導線の製造方法である。

【0010】請求項1記載の発明は、鋭意実験した結果に基づくもので、このような結晶構造の超電導線では、高い  $J_c$  ( $10^5 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ ) を実現することができる。このような結晶構造の超電導線では、酸化物超電導体に接する金属相が高度に結晶配向しているため、これが下地になって、酸化物超電導体のヘテロエピタキシャル的成長が促進される。その結果、酸化物超電導体の c 軸配向度はもちろんのこと、a、b 軸整合度も極めて高くなり、a、b 軸整合度に大きく支配される  $J_c$  値が従来に比較して高くなるものと考察できる。

【0011】また、請求項2記載の発明では、酸化物超電導体に接する金属相は、予め 95% 以上に結晶配向制御されているので、線材の製造プロセスに一般的に用いられる穴ぐり、押出し、伸線、圧延などの工程を経ても、この金属相は最終的に適切な焼鈍工程があれば、結晶配向性をほとんど損ねることがない。従って、最終的に酸化物超電導体が形成される段階では、金属相の配向度は維持されており、酸化物超電導体の結晶配向の向上が期待できる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】金属相を高配向化 (95%) する手段としては、一方向性凝固法を適用することができる。この方法では、所望の大きさ、形状 (例えば、大径ロッド、管、線、テープなど) の金属相が得られるため、長尺線材の製造に適合する。因みに、加工再結晶法では、結晶配向度はテープ材で 50%、処理条件を最適化しても高々 75% とされている。

【0013】また、金属相と接する酸化物超電導体を得る過程において、アモルファスなどの前駆体を用いるこ

とができる。例えば、高度に配向化された金属相に接して酸化物超電導体のアモルファス前駆体を凝固させ、加熱工程において、固体のヘテロエピタキシャル成長によって酸化物超電導体を形成することができる。固相プロセスであるにも係わらず、高い  $J_c$  ( $10^5 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ ) を得ることができる。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1) 酸化物超電導体原料粉末としてモル比で (Bi + Pb) : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 になるように配合されたものを用意し、CIP (静水圧圧縮) 成形して外径 12.5 mm の丸棒圧粉体 2 本を用意した。一方、一方向凝固法により、外径 16 mm、内径 12 mm、長さ 500 の銀管を作製した。凝固速度は 100 mm/min (試料1)、20 mm/min (試料2)、6.5 mm/min (試料3)、3 mm/min (試料4) であった。これらの銀管から旋盤により、外径 15 mm、内径 13 mm、長さ 200 の管を各試料について 2 本作製した。また、比較試料用として、多結晶銀棒を用いて同様な寸法の管を用意し、機械加工のままのもの (試料5)、および 450°C の真空炉 (0.001 MPa) 中で 5 h 烧鈍したものを (試料6) を用意した。上記丸棒圧粉体を上記各銀管に挿入して、両端を封じた後、再度の CIP 成形加工および伸線加工により、対辺寸法 2.55 mm の六角素線とした。次いで、この素線 19 本を再びそれぞれの銀管に封入し、六角素線形成と同様な加工法で外径 1.5 mm の丸線とした。この丸線を圧延加工し、厚さ 0.3 mm、幅 3 mm のテープとした。このテープを 840°C の大気中で 100 時間加熱後、室温まで冷却した。

【0015】これらの線材の各々 100 mm を用いて、X線分析による超電導体の結晶性の分析と、77 K、0 T における超電導特性の測定を行った。その結果を表1 に示す。表1 からわかるように、実施例の試料2~4 (金属相の結晶面の配向度が 95% 以上、長手方向の長さが 32 mm 以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が 1.6 以上、超電導相の c 軸配向度が 96% 以上、a、b 軸整合度が 80% 以上) では、 $10^5 \text{ A/cm}^2$  以上の高い  $J_c$  を実現することができ、試料1 (結晶性が請求項1 の限界値に近い) においても、 $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  となる。一方、比較例の試料5、6 では、金属相の配向度が低く、それにともない超電導相の配向度も実施例よりも低下し、 $J_c$  は約  $10^4 \text{ A/cm}^2$  程度である。

#### 【0016】

表1

結晶性							超電導特性	
試料No	金属相	超電導相			T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )		
		配向度 %	粒寸法 長手 幅 mm mm	配向度 C軸 a、b軸 %				
実施例	1	95	4.5 1.1	95 76	110	6×10 <sup>4</sup>		
	2	95	32 2.0	96 80	110	1×10 <sup>5</sup>		
	3	97	100 2.5	98 85	110	5×10 <sup>5</sup>		
	4	99	100 3.0	98 87	110	8×10 <sup>5</sup>		
比較例	5	なし	0.4 0.5	80 60	108	2.5×10 <sup>4</sup>		
	6	48	5 0.4	90 65	109	4.5×10 <sup>4</sup>		

【0017】(実施例2) 予め99.99%の純銀と銀-1.5wt%白金合金を用意した。おのおの一方向凝固法により外径6.5mmの棒材とした。ただし、おおのの冷却速度は前者で20mm/min、後者で2.5mm/minであった。この棒材を外径2.6mmまで伸線加工後、圧延加工によって厚さ0.3mm、幅5mmのテープとした。一方、高周波浮遊コイル、高速テープ走行機構、予熱機構、冷却機構を備えた真空槽を用意し、この装置を用いてつぎの接合テープを作製した。即ち、まず、酸化物超電導原料粉としてモル比で(Bi+Pb):Sr:Ca:Cu=2:2:1:2、又は、2:2:2:3になるように配合したものを用意し、CIP成形により外径25.4mm、高さ25.4mmの予備成形体を作製した。この予備成形体を0.003MPaおよび0.001MPaの雰囲気の高周波浮遊コイル中で約935°Cの融液とし、この融液を450°Cおよび650°Cに予熱された25m/sで走行中の前記銀および銀-白金合金テープ上に吹き付け、約100μm厚

さのアモルファス接合テープを作製した。この接合テープを真空槽からとりだし、次の条件で再加熱処理し、酸化物超電導材を結晶化した。即ち、2212相系接合テープは、890°Cの大気中で10min加熱後、700°Cまで10°C/minで冷却し、その後室温まで炉中冷却した。一方、2223相系接合テープは840°Cの大気中で24時間保持後室温まで冷却した。これらの接合テープについて、結晶性の分析と、77K、0Tにおける超電導特性の測定を行った。作製した試料の条件を表2に、これら試料の結晶性と超電導特性を表3に示す。

【0018】表3からわかるように、試料1~8は、金属相の結晶面の配向度が95%以上、長手方向の長さが55mm以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が27以上、超電導相のc軸配向度が95%以上、a、b軸整合度が75%以上であり、10<sup>5</sup>A/cm<sup>2</sup>以上の高いJ<sub>c</sub>を示した。

【0019】

表2

試料No	金属相	テープ	酸化物超電導相	真空度	テープ予熱温度
				MPa	°C
1	Ag		2212	0.003	450
2	Ag		2212	0.003	650
3	Ag		2212	0.001	450
4	Ag		2223	0.003	450
5	Ag		2223	0.001	450
6	Ag-Pt		2212	0.003	450
7	Ag-Pt		2212	0.003	650
8	Ag-Pt		2223	0.003	650

【0020】

表3

試料No	結晶性				超電導特性	
	金属相		超電導相			
	配向度	粒寸法	配向度			
	長手	幅	C軸	a、b軸	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	
	%	mm	%	%		
1	96	55	2.0	98	80	$3.1 \times 10^5$
2	96	55	2.0	98	85	$5.5 \times 10^5$
3	96	55	2.0	98	87	$7.5 \times 10^5$
4	96	55	2.0	95	80	$8.5 \times 10^5$
5	96	55	2.0	96	83	$11.3 \times 10^5$
6	97	80	2.5	95	75	$2.6 \times 10^5$
7	97	80	2.5	98	80	$4.7 \times 10^5$
8	97	80	2.5	97	85	$12.2 \times 10^5$

【0021】(実施例3) 予め、多結晶体で外径1.5 mmの白金線材を用意し、CO<sub>2</sub> レーザーを熱源とした大気中の一方向凝固法により凝固速度50 mm/minで熱処理した。この線材を圧延し、厚さ0.15 mm、幅2.5 mmのテープとした。また、実施例2の方法に従って、同一寸法の銀-1.5 wt %白金テープも用意した。さらに、酸化物超電導体として、モル比がY:Ba:Cu=1:2:3に調整された直径25.4 mm、高さ25.4 mmの予備成形体を用意した。この成形体を実施例2と同様の真空槽にセットし、0.01 MPa、0.003 MPaおよび0.001 MPaの雰囲気で約1020°Cに浮遊溶融後、30 m/sの速度で進行中の500°Cに予熱された白金テープおよび銀-1.5 wt %白金テープ上に吹き付け、急冷して接合テープを作製した。その後、これらの接合テープを450°Cの酸素気流中で8 h 焼純した。これらの接合テープについ

て、結晶性の分析と、77 K、0 Tにおける超電導特性の測定を行った。作製した試料の条件を表4に、これら試料の結晶性と超電導特性を表5に示す。表5からわかるように、試料1~6は、金属相の結晶面の配向度が95%以上、長手方向の長さが40 mm以上、長手方向と幅方向のアスペクト比が1.3以上、超電導相のc軸配向度が95%以上、a、b軸整合度が75%以上であり、 $2.5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>以上の高いJ<sub>c</sub>を示した。

【0022】

表4

試料No	金属相テープ	真空度 M P a
1	Pt	0.01
2	Pt	0.003
3	Pt	0.001
4	Ag-3wt%Pt	0.01
5	Ag-3wt%Pt	0.003
6	Ag-3wt%Pt	0.001

【0023】

表5

試料No	結晶性				超電導特性 $J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	
	金属相		超電導相			
	配向度 %	粒寸法 長手 幅 mm mm	配向度 C軸 a、b軸 %	配向度 C軸 a、b軸 %		
1	95	40 3.0	95	75	$2.5 \times 10^5$	
2	95	40 3.0	95	80	$5.5 \times 10^5$	
3	95	40 3.0	97	80	$9.8 \times 10^5$	
4	96	45 2.0	96	77	$3.5 \times 10^5$	
5	96	45 2.0	97	80	$6.7 \times 10^5$	
6	96	45 2.0	99	85	$12.1 \times 10^5$	

【0024】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、超電導線は高い $J_c$ を有するという優れた効果がある。また、請

求項2記載の発明によれば、酸化物超電導体の結晶配向の向上が期待でき、高い $J_c$ を有する超電導線を生産性良く製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 B 12/02

識別記号

Z A A

府内整理番号

F I

H 01 B 12/02

技術表示箇所

Z A A